

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-021509

(43)Date of publication of application : 24.01.1992

(51)Int.Cl.

C01B 31/04
C04B 35/54
F27B 14/10

(21)Application number : 02-127645

(71)Applicant : TOYO TANSO KK

(22)Date of filing : 16.05.1990

(72)Inventor : MAEKAWA KAZUHIRO
OMAE KOICHI
KUBOTA KEISUKE

(54) FLEXIBLE EXPANDED GRAPHITE SHEET HAVING HIGH PURITY AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject sheet having decreased S content and improved flexibility by heat-treating an expanded graphite sheet in the presence of an organic halide under specific condition.

CONSTITUTION: An expanded graphite sheet having a bulk density of 0.7–1.3g/cm³ and produced by the compression molding of an expanded graphite with a press or a roll is maintained at 800–1000° C for 1–3hr under a vacuum of 1–100Torr, slowly heated and maintained at 2450–2500° C for 5–24hr. When the sheet is graphitized to an extent, an organic halide (e.g. dichloro-difluoroethane) is supplied at a rate of 1–71 NTP/kg for 3–8 hr while keeping the evacuated state, the supply of the organic halide is stopped, H₂ gas is supplied to the system and the sheet is heat-treated at about 3000° C for 10–30 hr in a vacuum of 1–100 Torr. After the heat-treatment, the sheet is cooled to about 2000° C, the system is highly evacuated to 10–2 to 10–4Torr and the cooling is continued to obtain the objective flexible expanded graphite sheet having an S content of ≤ 15ppm and a total impurity content (other than S) of ≤ 20ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-21509

⑬ Int.Cl.

C 01 B 31/04
 C 04 B 35/54
 F 27 B 14/10

識別記号

101 Z
 A

庁内整理番号

6345-4G
 8821-4G
 6813-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高純度可撓性膨張黒鉛シート及びその製造方法

⑯ 特願 平2-127645

⑰ 出願 平2(1990)5月16日

⑱ 発明者 前川 広和 大阪府豊中市緑丘2-19-14

⑲ 発明者 大前 宏一 香川県三豊郡財田町財田上1523番地

⑳ 発明者 久保田 恵介 大阪府大阪市此花区春日出北1-2-3 サンロードマンション301

㉑ 出願人 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

㉒ 代理人 弁理士 尾関 弘

明細書

1. 発明の名称

高純度可撓性膨張黒鉛シート及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) S 含量 1.5 ppm 以下の高純度可撓性膨張黒鉛シート。
- (2) S 以外の全不純物が 2.0 ppm 以下の請求項(1)に記載の高純度可撓性膨張黒鉛シート。
- (3) 密度 0.7 ~ 1.3 g/cm³ の膨張黒鉛シートをハロゲン化有機物の存在下で 100 ~ 1 Torr 以下の減圧下で、800 °C 以上 5 ~ 24 時間加熱処理することを特徴とする請求項(1)に記載の高純度可撓性膨張黒鉛シートの製造方法。
- (4) 請求項(3)の黒鉛シートの製造方法に於いて上記ハロゲン化有機物での加熱処理を施した後、更にハロゲン化有機物の供給を停止した後引き続いて代わりに水素ガスを供給しながら、100 ~ 1 Torr の減圧下、800 °C 以上にて処理することを特徴とする請求項(3)に記載の高純度可撓性膨張黒鉛シートの製造方法。

(5) 請求項(1)のシートをその断熱材として用いた高温高圧装置。

(6) 請求項(1)のシートをその治具例えばスペーサーとして用いた半導体製造装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高純度可撓性膨張黒鉛シート及びその製造方法に関し、更に詳しくは特に S 含量の極めて低い高純度可撓性膨張黒鉛シート及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

可撓性膨張黒鉛シート自体は従来からよく知られたものであり、この黒鉛シートは通常天然鱗片状黒鉛やキッシュ黒鉛等を陽極酸化又は酸例えば濃硫酸に例えれば硝酸等を加えた混酸に浸漬して酸化処理を施し、これを水洗、乾燥後加熱膨張化処理を施して膨張化黒鉛となし、ここに得られた膨張化黒鉛をプレス又はロールで圧縮成形して製造される。この膨張黒鉛シートは黒鉛の特徴である、耐薬品性、耐熱性、熱及び電気伝導性に優れてい

るばかりでなく、可撓性及び圧縮復元性が大きく、しかも大きな異方性を有するという特徴があり、各種パッキング材、高温用断熱材として広く使用されている。

しかし乍らこの膨張黒鉛シートは出発原料が天然の鱗片状黒鉛やキッシュ黒鉛であるため S を始めその他 Fe、Al 等の不純物が多量に含まれている。また濃硫酸をベースにした混酸の浸漬処理を経て製造されるため、硫黄化合物が多量に残留し、特に S 含量が多いという大きな欠点がある。このため加熱や圧縮、又はガス置換等の条件下でこの膨張黒鉛シートを使用する場合はこれらの不純物によりその雰囲気が汚染される欠点があった。特に不純物として、S 含量が高い場合にはこの欠点が特に顕著に発揮される傾向があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明が解決しようとする課題は、上記この種膨張黒鉛シートの上記欠点を解消することであり、これを換言すれば、不純物の含量が極めて低い膨張黒鉛シート就中 S 含量が特に低いこの種膨張黒

鉛シートを新たに開発することである。

〔課題を解決するための手段〕

この課題は S 含量が 15 ppm 以下という極めて低含量の膨張黒鉛シートを提供すること、特に好ましくは上記 S 含量の他に更に S 以外のその他の全ての不純物の含量が 20 ppm 以下という高純度膨張黒鉛シートを提供することによって解決される。

〔発明の作用並びに構成〕

本発明の第 1 の特徴は、S 含量が 15 ppm 以下という極めて低い S 含量であるということである。このような低含量の膨張黒鉛シートは従来全く開発されていない。第 2 の特徴は S 以外のその他の全不純物量が 20 ppm 以下であるということである。そして全体として極めて高純度の膨張黒鉛シートとなっていることである。この特徴は例えば後記実施例 1 や 2 及び参考例 1 から極めて明らかである。

このような高純度の膨張黒鉛シートを製造するに際しては、従来の膨張黒鉛シートを以下のように

な条件で熱処理することによって製造することができる。即ち、高密度が 0.7 ~ 1.3 g/cm³、好ましくは 0.8 ~ 1.0 g/cm³ の膨張黒鉛シート（以下「炭素シート」と略称する）を容器内で 800 ~ 1000°C に通常 1 ~ 10 時間、好ましくは 3 ~ 5 時間保った後徐々に昇温を続け、2450 ~ 2500°C に調節しながら 5 ~ 24 時間、好ましくは 7 ~ 15 時間保持する。

容器内は加熱を始めた時点から 1 ~ 100 Torr、好ましくは 10 ~ 40 Torr 程度に保たれ、このためこの段階で僅かに揮散していく脱ガスの排出には好都合である。

黒鉛化がある程度進んだ段階で減圧状態のままガス配給管からハロゲン化有機物ガス例えばジクロルジフルオロメタンの如きハロゲンガスを（流量は容器内に充填する被加熱炭素材の量により増減されるが、例えば 1 ~ 7 L NTP/kg）程度で 3 ~ 8 時間程度供給する。

高純度化に用いるハロゲン化有機物ガスは炭素シート中に含まれる不純物、特に金属不純物をハ

ロゲン化として蒸気圧を高め、これの蒸発、揮散によって母材である炭素シートの純度を高めるために必要であるが、このハロゲン化有機物としては従来から黒鉛高純度化に使用してきたもののがいずれも使用でき、例えば塩素や塩素化合物ばかりでなくフッ素やフッ素化合物も使用でき、また更には塩素系或いはフッ素系ガスを同時に併用してもよい。また同一分子内にフッ素と塩素とを含む化合物、例えばモノクロロトリフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロルジフルオロエタン、トリクロロモノフルオロエタン等を使用することもできる。

また不純物の種類、例えば硫黄分等については H₂S が高い精製効果を示すので、ハロゲン化有機物の供給を停止した後引き続いて H₂S ガスを供給すると、より完全に脱硫黄が行い得る。

高純度化操作が完了した時点で、好ましくは炉内の温度を更に上げ、3000°C にて 10 ~ 30 時間程度保って工程を完了する。

炉を冷却する工程の途中、約 2000°C に於いて容

器内圧力を 10^{-2} ~ 10^{-4} Torrに強減圧し、冷却することにより、アウトガス及びSの少ない高純度炭素シートを得ることができる。

通電を停止、容器内にN₂ガスを充填、置換しながら常圧、常温に戻す。

尚不純物除去即ち高純度化工程に於いて、本発明に於いては真空式高周波加熱炉を使用することができ、これは甚だ好都合である。即ち、被加熱炭素シートを真空乃至減圧条件下でハロゲン化有機物と接触させると、その消費量が非常に少量ですむ利点が先ず挙げられる。真空乃至減圧条件下ではハロゲン化有機物ガスが膨張して用いられるため利用効率が高く、また炭素シートとの接触もよいので、本発明者の実施した試験結果では、通常電床式炉の場合 (10 l NTP/kg) に比べ高周波方法では (3 l NTP/kg) とジクロルジフルオロメタン消費量が1/3に節減された例がある。

第2の利点としては、ハロゲン化又はN₂及び水素化された炭素シートの不純物が、雰囲気が減圧下であるため、外部に揮発、離脱しやすくなるた

め、少量のハロゲン化有機物ガスの使用にも拘らず速く、より高い純度の黒鉛材が得られることにある。

尚特開昭58-84181号とこの方法との差異について若干説明すると、上記出願の公知発明に於いてはその明細書からも明らかな如く、塩素化(HCl 使用)は常圧で行い(第1工程)、このハロゲン化された不純物を真空条件下にて(第2工程)し、次にH₂を流通させ他の不純物を除去(第3工程、圧力不明)しており、塩素化を常圧で行っていること、塩素化工程と塩素化された不純物離脱工程とを別々に行っていることに特徴があり、また高周波加熱炉も使用していないものである。

これに対して本発明で採用する上記方法は不純物除去工程をハロゲン化有機物又はN₂及びH₂を流通しながら、ハロゲン化反応とハロゲン化物離脱反応をいずれも減圧乃至真空条件下に於いて、且つ両者同時に実施している点に大きな差異がある。

本発明により高純度化を実施する際の容器内の

圧力は、100~1Torrの範囲内に保つことが必要である。容器内の圧力は、ハロゲン化物、塩素化又はN₂及びフッ素化された不純物、又は置換時の残存N₂ガス等の種々の化合物の蒸気圧(分圧)の総和(全圧)として圧力計に示されるが、これが100Torrより高い場合は減圧効果が低くなり、従って高純度化に要する時間は長くなり、品質的にも従来の常圧法と変わりなく、また1Torrに達しない場合にはハロゲン化有機物の供給絶対量が少なくなり、炭素シート深部の高純度化が不充分になったり、また生成ガスの除去に多大のポンプ動力を要し、得策ではない。

発明者らは実装置によって種々最適値を求めた結果1~100Torr、特に好ましくは5~50Torrが最も良好な製品が得られることを確認した。

本発明に於いて使用される膨張黒鉛シート自体は従来の膨張黒鉛シートがいずれも広い範囲で適用される。その嵩密度としても通常0.7~1.3g/cm³程度のものが好ましく使用される。またその製造方法自体は何等限定されず、いずれの方法

で製造されたものでもよい。加熱処理としては通常の加熱処理だけでなく、既に述べた通り高周波加熱を行ってもよい。

本発明高純度可挠性膨張黒鉛シートはそのS含量が極めて低いために特に従来Sの存在により使用されなかった各種分野例えば第1~2図に示す高温高圧容器の内部断熱材、半導体製造装置のスペーサー等の分野に極めて好適に使用される。尚従来のこの種膨張黒鉛シートが使用してきた分野に於いて、特に温度的に厳しい条件下、又は高純度雰囲気を要求される条件下で特に好ましく使用されること是勿論である。

以下に図面を参照しつつ本発明シートの用途の代表例につき説明する。

第1図は単結晶引上装置のスペーサー及び断熱材として使用した例を示している。第1図中(1)が本発明シート製スペーサーであり、(2)が同じく本発明シートを使用した断熱材である。尚第1図中(3)は黒鉛ヒーター、(4)は黒鉛ルツボ、(5)は石英ルツボ、(6)は黒鉛架台、(7)はシリコン、(8)は単結晶、

(9)はその引上用装置を示す。スペーサー(1)はこの上に直接石英ルツボ(5)が載置され、この石英ルツボ(5)内には溶融シリコン(7)が存在する。従ってスペーサーから不純物が析出されると直ちにシリコン単結晶の品質に影響し、また石英ルツボを汚染、損傷する。しかるに本発明の如く高純度シートであれば、このような支障は生じない。また断熱材(2)としても単結晶引上装置の内面に設置されているため、断熱材からの不純物が装置内の雰囲気を汚染し、シリコン単結晶に悪影響を与えるばかりでなく、装置内の汚染腐食も生じる恐れがあるが、本発明シートは高純度であるためそのような心配は殆ど生じない。

また第2図は金属の高圧含浸装置特に炭素材への金属含浸装置を示し、この装置の断熱材(11)～(13)及び緩衝材たるスペーサー(14)に本発明シートを使用した例を示している。尚第2図中(15)は金属を含浸すべき炭素材、(16)は多孔性カゴ、(17)は溶融金属、(18)は抵抗式発熱体、(19)は排気管、(20)はルツボを示す。この装置に置いても装

置内面に設置される断熱材の純度が大きく影響し、本発明のシートは高純度であるため極めて好適である。

[実施例]

以下に膨張黒鉛シートの製造例たる参考例及び実施例を示して詳しく本発明を説明する。

参考例1

黒鉛100重量部に対し7～25重量部の過マンガン酸カリウムを濃硫酸に溶解した混液に浸漬した天然鱗片状黒鉛を800～1000℃に加熱し、容積で140～160 cm³/gに膨張させた膨張黒鉛をプレス成形して見掛密度1.0 g/cm³の膨張化黒鉛シートを得た。この膨張黒鉛シートの全灰分、S、Fe、Si、Alの含有率及び可撓性を測定し、その結果を第1表に示す。

尚全灰分は大気中850℃で15時間加熱灰化して残留分の重量割合で評価した。S含有率はイオンクロマト法、Siは吸光法、Fe及びAlはICPで評価した。また可撓性は試料を10μのガラス棒に1回毎に反転して巻き付け切断されるま

での回数で評価した。

実施例1

参考例1で作成した膨張黒鉛シートをジフルオロメタンの存在下、全圧20Torr、900℃で10時間加熱して高純度膨張黒鉛シートを作成した。この時の厚さ増加率は1.7%であった。この高純度膨張黒鉛シートの全灰分、S、Fe、Si、Al及び可撓性を測定し、その結果を第1表に示す。

実施例2

参考例1で得た膨張黒鉛をプレス成形で見掛け密度1.0 g/cm³の膨張黒鉛シートを製作してジフルオロメタンのガス雰囲気中、10Torr、1000℃で20時間加熱処理した後、ジフルオロメタンの供給を停止し、引き続いて水素ガスを全圧10Torr、1000℃で3時間供給して高純度膨張黒鉛シートを得た。この時の厚さ増加率は1.4%であった。

これをプレスで圧縮成形して見掛け密度1.3の高純度膨張黒鉛シートを得た。この全灰分、S、Fe、Si、Al及び可撓性を測定し、その結果を第1表に示す。

第1表

	参考例1	実施例1	実施例2
全灰分 (ppm)	12,000	9	7
S (ppm)	950	≤ 4	≤ 2
Fe (ppm)	1100	0.2	0.1
Si (ppm)	4200	2.3	1.2
Al (ppm)	1600	≤ 0.08	≤ 0.08
可撓性 (回)	30	1	20

実施例3

実施例2に記した高純度化処理を行った黒鉛シート及び参考例1に記す未精製シートを第2図に示す。抵抗式発熱体を内蔵する高圧含浸装置内部の断熱材及び内部部材として用いた。

第2図に示す装置に於いて、内部天井及び底部に用いた断熱材(II)は平板状の黒鉛シート(厚さ0.52 mm)を裁断し、これを厚さ3 mmに積層し、

内壁に取り付けたものである。

周壁部に用いた断熱材(1)は、長尺ロール状の黒鉛シート(厚さ0.38 mm)を厚さ5 cmになるように捲回し、反応容器内壁に嵌合せしめたものである。黒鉛シート材は炭素材の中では極めて異方性の高い材料であり、x、y軸(平面方向)には熱をよく伝え装置内を均一な温度分布にするには好適であるが、z軸(面に対して垂直方向)には熱を遮断する性質を有し、断熱材としては好適である。

またルツボ(等方性黒鉛材)と下部ルツボ架台(不銹鋼製)との間の緩衝材(14)としても黒鉛シート材を用いた。この黒鉛シート材は膨張黒鉛をロールにて圧密して得られた材料で、内部に若干の空間部を有するため可撓性と共にクッション性も有するため、スペーサー、緩衝材、ガスケット材、摺動部材としてよく用いられる。本例の場合には厚さ0.8 mmの低圧密グレード黒鉛シートを厚さ10 cmに積層し、中央部をルツボ底部が嵌合できるように、この形状に削ったものである。黒鉛ル

ツボが内部の金属との重みで架台との接触で割れないよう緩衝作用を有するスペーサーとして黒鉛シートを用いたものである。

金属を含浸すべき炭素材としてはカサ密度1.601 g/cm³、電気比抵抗750 μΩcm、曲げ強さ78kg/cm²、圧縮強さ115kg/cm²、弾性率793kg/cm²、気孔率26.9%、粘性流動散係数 2.5×10^{-9} 及び熱膨張係数 $1.3 \times 10^{-6}/\text{°C}$ なる物性を有する炭素材を使用した。含浸する金属(17)としては鉛(融点328°C)を用いた。

発熱体を内蔵した圧力容器(直径30 cm、長さ60 cm)の上部に保持された耐熱性特殊鋼製カゴ(16)に炭素材(直径15 cm、長さ24 cm)を入れ、また上記鉛を該容器の下部に入れる。該容器を5 mmHgまで減圧にし、約5 °C/分の割合で昇温する。温度は圧力容器の底部から差し入れた熱電対で測定する。500 °Cまで昇温し、この温度に保持し、次いで容器の上部に保持された耐熱性特殊鋼製カゴ(16)を下げて溶融状態にある鉛(17)中に炭素材(15)を浸漬する。次に減圧ポンプを止め、容器内の気

圧が50 kg/cm²となるように窒素ガスを圧入し、約1時間該温度を保持する。次に該耐熱性特殊鋼製カゴ(16)を引き上げ、容器内の圧力を1気圧に戻し、炭素材(15)を圧力容器から取り出した後自然放冷し、炭素材の表面に付着した鉛を削り落とす。かくして本発明の炭素材を得る。

本発明による高純度黒鉛シート材の完成される前は、参考例に示す未精製炭素材が用いられていたが、装置内部の導電配線部と発熱体との結合部が硫黄状の物質による腐食により接続不良を起こし約2ヶ月で補修を要したが、本発明にかかる高純度処理を行った断熱、緩衝部材を用いた場合、補修間隔は約6ヶ月と延長され明らかにその効果が認められた。

また鉛が含浸された炭素材は切削加工して機械用摺動部材として用いられるが、高純度断熱、緩衝材を用いた場合は硫黄成分による鉛の変質防止も完全で、これを用いたスリーブ(回転軸摺動部材)も機械的強度測定による良品率は100%に向上了。尚ちなみ従来の黒鉛シートを用いた場

合は他の条件は全て同じ場合の比較では、良品率96%であり、品質面からもその効果が認められた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明シートを用いた単結晶引上装置の、また第2図は高圧含浸装置の断面図を示す。

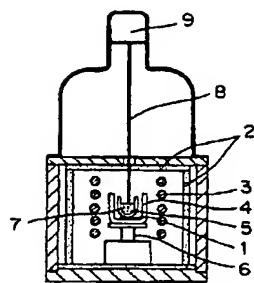
1 … スペーサー	11 ~ 13 … 断熱材
2 … 断熱材	14 … スペーサー
3 … 黒鉛ヒーター	15 … 炭素材
4 … 黒鉛ルツボ	16 … 多孔性カゴ
5 … 石英ルツボ	17 … 金属
6 … 黒鉛架台	18 … 発熱体
7 … シリコン	19 … 排気管
8 … 単結晶	20 … ルツボ
9 … 引上装置	

(以上)

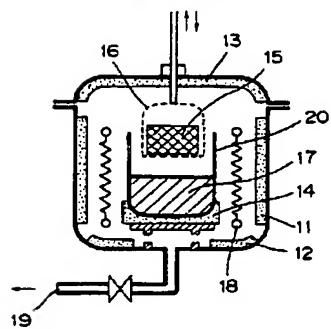
特許出願人 東洋炭素株式会社
代理人 弁理士 尾関 弘



第 1 図



第 2 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成6年(1994)4月26日

【公開番号】特開平4-21509

【公開日】平成4年(1992)1月24日

【年通号数】公開特許公報4-216

【出願番号】特願平2-127645

【国際特許分類第5版】

C01B 31/04 101 Z 7003-4G

C04B 35/54 A 7508-4G

F27B 14/10 7516-4K

手 続 楠 正 ~~書~~ (自発)

別紙の通り

平成5年6月30日

7. 添付書類の目録

特許庁長官 殿

(1) 補正の内容

1通

1. 事件の表示

平成2年 特許願 第127645号

2. 発明の名称

高純度可撓性膨脹黒鉛シート及びその製造方法

3. 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

氏名 東洋炭素株式会社

代表者 近藤 照久

4. 代理人

〒530 大阪市北区南森町1の1の25

八千代ビル南館 ☎ 06(314)0248番

(8641)弁理士 関 関

5. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

特許庁

5.7.2

補正の内容

1. 明細書中第4頁下から第3行

「……かである。」

とあるを下記の通り訂正する。

「……かである。

S含量が15ppmを超えると、第1図及び第2図に示した様な用途において、製品の純度不良を起こす原因となる。また、S以外の不純物が20ppmを超えると、同様に製品に悪影響を及ぼす。」

2. 明細書中第5頁第7~8行

「……保持する。」

とあるを、

「……保持する。

嵩密度が0.7g/cm³未満であると強度が不足し、1.3g/cm³を超えると再度のロール掛け等を必要とし、コスト高となる。」

と訂正する。

3. 明細書中第5頁第12行

「都合である。」

「……(12)、(13)……」

と訂正する。

7. 明細書中第15頁第2行

「……(I)……」

とあるを、

「……(II)……」

と訂正する。

8. 明細書中第15頁第9行

「(不銹鋼製)……」

とあるを、

「(錫銅以外の鋼製)……」

と訂正する。

とあるを、

「都合である。圧力が100Torrを超えると減圧にした効果が少なく、高純度化に時間がかかり、コスト高となる。また、1Torr未満であると、ハロゲン量が少なく、高純度化が不十分となる。」

と訂正する。

4. 明細書中第5頁下から第4行

「……1~7×NTP/kg程度で……」

とあるを、

「……1~7×NTP/kg程度で)……」

と訂正する。

5. 明細書中第6頁第4行

「……黒鉛高純度化……」

とあるを、

「……黒鉛材料……」

と訂正する。

6. 明細書中第14頁下から第2行

「……(II)……」

とあるを、